

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/48235 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 59/06,
59/32, 59/62, C07D 405/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10798

(22) 国際出願日: 2001 年 12 月 10 日 (10.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-376351
2000 年 12 月 11 日 (11.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁
目 21 番 11 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶 正史 (KAJI,

Masashi) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田
七丁目 21 番 11 号 新日鐵化学株式会社内 Tokyo (JP). 大
神浩一郎 (OGAMI, Koichiro) [JP/JP]; 〒804-8503 福岡
県北九州市戸畑区大字中原先の浜 46 番地の 80 新日
鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 成瀬勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒
105-0003 東京都港区西新橋 2 丁目 11 番 5 号 セントラ
ル新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

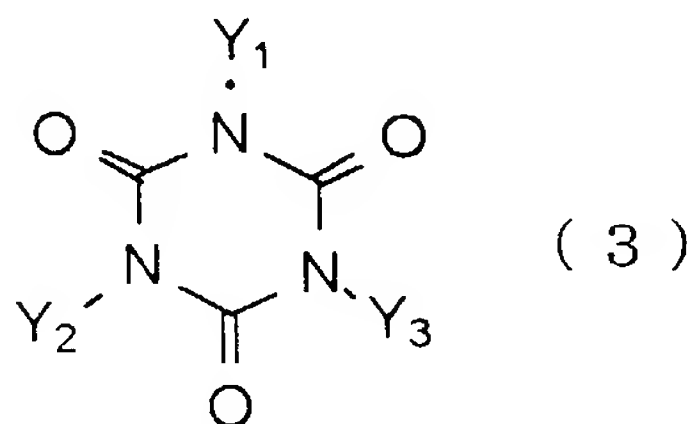
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY RESINS, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, EPOXY RESIN COMPOSITIONS AND CURED AR-
TICLES

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、その製造方法、エポキシ樹脂組成物及び硬化物

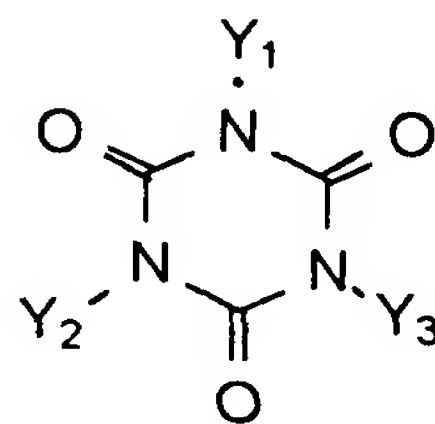


(57) Abstract: The invention relates to novel epoxy resins, and epoxy resin composi-
tions or cured articles, produced by using the resins. The cured articles are excellent
in flame retardance, adhesion, water vapor resistance, and heat resistance, and suitably
usable in lamination, molding, casting, adhesion, or the like. The epoxy resins are rep-
resented by the general formula (3): (3) wherein Y₁ is a glycidyoxyarylmethyl group
represented by the general formula: CH₂-Ar-OG; Y₂ and Y₃ are each independently gly-
cidyl or a glycidyoxyarylmethyl group described above; and Ar is phenylene which may
be substituted with one or two hydrocarbon groups.



(57) 要約:

本発明は、新規なエポキシ樹脂及びこれを用いたエポキシ樹脂組成物又は硬化物に関する。これらを用いたエポキシ樹脂硬化物は、難燃性、高接着性、耐湿性、耐熱性に優れ、積層、成形、注型、接着等に好適に使用できる。本発明のエポキシ樹脂は、下記式（３）で表される。



(3)

ここで、Y₁は-CH₂-Ar-OGで表されるグリシジルオキシアリールメチル基を示し、Y₂及びY₃は独立にグリシジル基又は前記グリシジルオキシアリールメチル基を示す。また、Arは2つまでの炭化水素基が置換しうるフェニレン基である。

明細書

エポキシ樹脂、その製造方法、エポキシ樹脂組成物及び硬化物

技術分野

本発明は、難燃性に優れるとともに、耐湿性、耐熱性、金属基材との接着性等にも優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂、それを用いたエポキシ樹脂組成物並びにその硬化物に関するものである。このエポキシ樹脂組成物は、プリント配線板、半導体封止等の電気電子分野の絶縁材料等に好適に使用される。

背景技術

近年、特に先端材料分野の進歩にともない、より高性能なベース樹脂の開発が求められている。例えば、半導体封止の分野においては、近年の高密度実装化に対応したパッケージの薄形化、大面積化、更には表面実装方式の普及により、パッケージクラックの問題が深刻化しており、これらのベース樹脂としては、耐湿性、耐熱性、金属基材との接着性等の向上が強く求められている。最近では、環境負荷低減の観点から、ハロゲン系難燃剤排除の動きがあり、より難燃性に優れたベース樹脂が求められている。

しかしながら、これらの要求を満足するエポキシ樹脂ものは未だ知られていない。例えば、周知のビスフェノール型エポキシ樹脂は、常温で

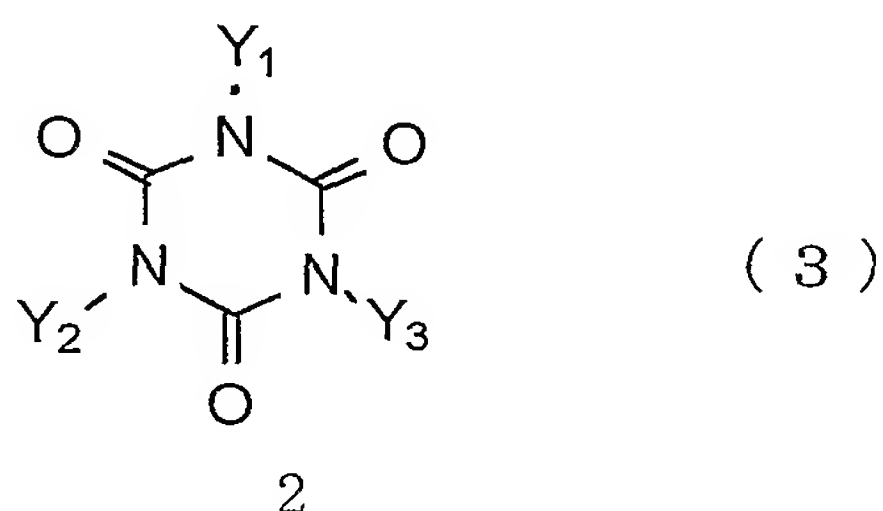
液状であり、作業性に優れていることや、硬化剤、添加剤等との混合が容易であることから広く使用されているが、耐熱性、耐湿性の点で問題がある。また、耐熱性を改良したものとして、ノボラック型エポキシ樹脂が知られているが、耐湿性、接着性等に問題がある。更には、主骨格が炭化水素のみで構成される従来のエポキシ樹脂では、難燃性を全くもたない。

ハロゲン系難燃剤を用いることなく、難燃性を向上させるための方策として、特開平 9-235449 号、特開平 10-182792 号公報等に、リン酸エステル系の難燃剤を添加する方法が開示されている。しかし、リン酸エステル系の難燃剤を用いる方法では、耐湿性が十分ではない。また、高温、多湿な環境下ではリン酸エステルが加水分解を起こし、絶縁材料としての信頼性を低下させる問題があった。

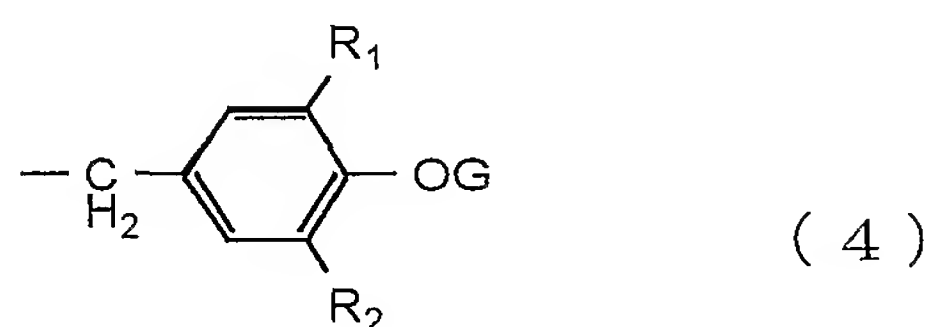
発明の開示

従って、本発明の目的は、難燃性に優れるとともに、耐湿性、耐熱性、金属基材との接着性等にも優れた性能を有し、積層、成形、注型、接着等の用途に有用なエポキシ樹脂、硬化剤及びそれらを用いたエポキシ樹脂組成物並びにその硬化物を提供することにある。

本発明のエポキシ樹脂は、下記一般式 (3) で表される。

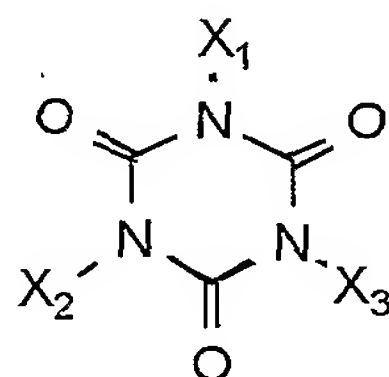


(但し、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 はグリシジル基又は下記一般式(4)で表されるグリシジルオキシアリールメチル基を示すが、少なくとも1つはグリシジルオキシアリールメチル基である)



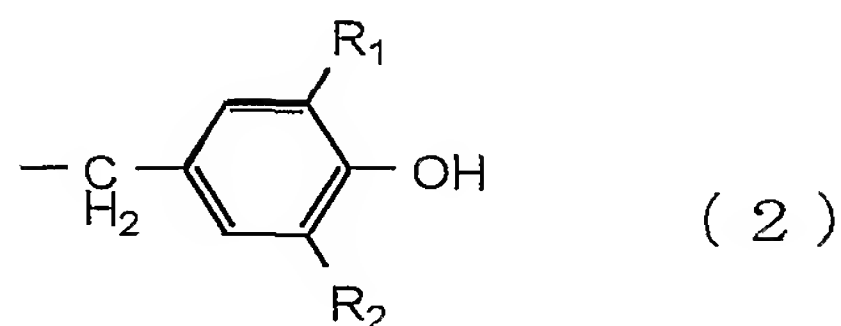
(但し、 R_1 及び R_2 は独立に水素原子又は炭素数1から8の炭化水素基を示し、Gはグリシジル基を示す)

本発明のエポキシ樹脂の製造方法は、下記一般式(1)で表されるヒドロキシ化合物



(1)

(但し、 X_1 、 X_2 及び X_3 は独立に水素原子又は下記一般式(2)で表されるヒドロキシアリールメチル基を示すが、少なくとも1つはヒドロキシアリールメチル基である)



(但し、 R_1 及び R_2 は、独立に水素原子又は炭素数1から8の炭化水素基を示す)と、エピクロルヒドリンを反応させる方法である。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記のエポキシ樹脂を必須成分とし

て配合してなるエポキシ樹脂組成物である。

本発明エポキシ樹脂硬化物は、前記エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物である。

本発明のエポキシ樹脂の製造方法において出発原料として使用されるヒドロキシ化合物は、上記一般式（１）で表されるが、ここで X_1 から X_3 は水素原子又は上記一般式（２）で表されるヒドロキシアリールメチル基を示すが、 X_1 から X_3 のすべてが水素原子であることはない。具体的には、 X_1 がヒドロキシアリールメチル基のもの、 X_1 と X_2 の二つがヒドロキシアリールメチル基のもの、 X_1 から X_3 の三つすべてがヒドロキシアリールメチル基ものがある。本発明のエポキシ樹脂の製造方法においては、上記３種類のヒドロキシ化合物のいずれか１種又は２～３種含む混合物を出発原料とすることができる。混合物を使用する場合、 X_1 から X_3 の三つすべてがヒドロキシアリールメチル基のものが全体の３０ｗｔ％以上含まれるものが好ましい。場合によっては、ヒドロキシ化合物中に、 X_1 から X_3 のすべてが水素原子であるイソシアヌル酸が不純物として含まれてもよいが、イソシアヌル酸の含有率は３０ｗｔ％以下にとどめることがよい。

上記一般式（２）において、 R_1 、 R_2 は水素原子又は炭素数１から８の炭化水素基であり、炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-アミル基、*sec*-アミル基、*tert*-アミル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられるが、 R_1 及び R_2 が同時に *tert*-ブチル基、*tert*-アミル基等

の三級の炭化水素基であることは望ましくない。R₁及びR₂の立体障害が大きい場合、エポキシ樹脂を合成する際の反応性が劣る問題があるためである。好ましくは、R₁及びR₂のいずれか一方が水素原子又は炭素数1から8の一級アルキル基又は二級アルキル基であり、より好ましくはR₁及びR₂が水素原子又はメチル基であることである。

上記ヒドロキシ化合物は、例えばフェノール、クレゾール、2,6-キシレノール、2-フェニルフェノール等のフェノール類とシアヌル酸とパラホルムアルデヒドを反応させる方法で得られる。フェノール類とシアヌル酸のモル比を3:1以上にすれば、一般式(1)の、X₁からX₃の三つすべてがヒドロキシアリールメチル基のものが優先的に得られ、モル比を3:1以下とすると、X₁のみがヒドロキシアリールメチル基のもの、X₁とX₂がヒドロキシアリールメチル基のもの、X₁からX₃三つすべてがヒドロキシアリールメチル基のものの混合物が得られる。これは再結晶、クロマト分離等の手段で分離、精製が可能である。

上記ヒドロキシ化合物は、エポキシ樹脂中間体としてだけでなく、エポキシ樹脂硬化剤等の用途にも好適に使用しうる。また、ヒドロキシ化合物として、1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール等のナフトール類を使用し、シアヌル酸とパラホルムアルデヒドを反応させる方法で得られるヒドロキシ化合物も、エポキシ樹脂中間体としてだけでなく、エポキシ樹脂硬化剤等の用途にも好適に使用しうる。

本発明のエポキシ樹脂は、上記一般式(1)で表されるヒドロキシ化合物をエピクロルヒドリンと反応させることにより製造することが有利であるが、この反応に限らない。上記ヒドロキシ化合物をエピクロルヒドリンと反応させる反応は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことが

できる。

本発明のエポキシ樹脂の製造方法は、上記一般式（１）で表されるヒドロキシ化合物をエピクロルヒドリンと反応させる方法である。得られるエポキシ樹脂は、上記一般式（３）で表されるエポキシ樹脂又はこれを主成分とするエポキシ樹脂である。上記ヒドロキシ化合物をエピクロルヒドリンと反応させる反応は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。

例えば、上記一般式（１）で表されるヒドロキシ化合物を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下に、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲で $1 \sim 10$ 時間反応させる方法が挙げられる。この際、アルカリ金属水酸化物の使用量は、ヒドロキシ化合物中の水酸基及びN-H基の合計量１モルに対して、 $0.8 \sim 1.2$ モル、好ましくは、 $0.9 \sim 1.0$ モルの範囲である。また、エピクロルヒドリンはヒドロキシ化合物中の水酸基及びN-H基の合計量に対して過剰に用いられるが、通常、ヒドロキシ化合物中の水酸基及びN-H基の合計量１モルに対して、 $1.5 \sim 30$ モル、好ましくは、 $2 \sim 15$ モルの範囲である。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリンを留去し、残留物をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解し、濾過し、水洗して無機塩を除去し、次いで溶剤を留去することにより目的のエポキシ樹脂を得ることができる。

本発明のエポキシ樹脂は、上記一般式（３）で表されるが、ここで、 Y_1 から Y_3 はグリシジル基又は上記一般式（４）で表されるグリシジルオキシアリアルメチル基を示すが、同時にすべてがグリシジル基ではない。

本発明のエポキシ樹脂には、具体的には、 Y_1 がグリシジルオキシアリールメチル基のもの、 Y_1 と Y_2 の二つがグリシジルオキシアリールメチル基のもの、 Y_1 から Y_3 の三つすべてがグリシジルオキシアリールメチル基のものがある。

更には、本発明のエポキシ樹脂は、これら2～3種類の化合物の混合物であってもよいが、すべてがグリシジルオキシアリールメチル基のものが全体の20wt%以上含まれるものが好ましい。また場合によっては、本発明のエポキシ樹脂中に、 Y_1 から Y_3 のすべてがグリシジル基であるトリグリシジルイソシアヌル酸が不純物として含有されていてもよいが、トリグリシジルイソシアヌル酸の含有率は、30wt%以下にとどめることがよい。また、本発明のエポキシ樹脂は、上記一般式(3)で示される化合物又は混合物であるが、ある程度重合したものが含まれてもよい。

$Y_1 \sim Y_3$ のすべてがグリシジルオキシアリールメチル基となったエポキシ樹脂は、 $X_1 \sim X_3$ のすべてがヒドロキシアリールメチル基となったヒドロキシ化合物から容易に得ることができる。また、 $Y_1 \sim Y_3$ の1又は2がグリシジルオキシアリールメチル基となったエポキシ樹脂は、対応するヒドロキシ化合物から容易に得ることができる。

本発明のエポキシ樹脂は、硬化剤と共に組成物とされて、各種用途に使用できる。

上記一般式(4)において、 R_1 、 R_2 は水素原子又は炭素数1から8の炭化水素基であり、炭化水素基としては、上記一般式(2)の R_1 、 R_2 の説明で例示されたものと同様なものが挙げられる。そして、 R_1 及び R_2 が同時にtert-ブチル基、tert-アミル基等の三級の炭化

水素基であることは望ましくない。R₁及びR₂の立体障害が大きい場合、エポキシ樹脂としての硬化反応性に劣るためである。R₁及びR₂としては水素原子又はメチル基が好適に選択される。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂及び硬化剤よりなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂成分として上記一般式(3)で表されるエポキシ樹脂を必須成分として配合したものである。

このエポキシ樹脂組成物に配合する硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものはすべて使用できる。例えば、ジシアンジアミド、多価フェノール類、酸無水物類、芳香族及び脂肪族アミン類等がある。具体的に例示すれば、多価フェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール等の2価のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック、ナフトールノボラック、ポリビニルフェノール等に代表される3価以上のフェノール類がある。更には、フェノール類、ナフトール類又は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール等の2価のフェノール類のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-キシリレンジオール等の縮合剤により合成される多価フェノール性化合物等がある。また、上記一般式(1)で表されるヒドロキシ

化合物も好ましく例示され、 R_1 及び R_2 がH又はメチル基である化合物がより好ましく例示される。

酸無水物としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル無水ハイミツク酸、無水ナジック酸、無水トリメリット酸等がある。

また、アミン類としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族アミン類がある。

本発明の樹脂組成物には、これら硬化剤の1種又は2種以上を混合して用いることができる。そして、硬化剤成分として上記一般式(1)で表されるヒドロキシ化合物を少なくとも硬化剤の一部として使用することは有利であり、この場合その配合量はヒドロキシ化合物又は硬化剤全体中、5～100%、好ましくは60～100%の範囲であることがよい。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物中には、エポキシ樹脂成分として、一般式(2)で表される本発明のエポキシ樹脂以外に別種のエポキシ樹脂を配合してもよい。この場合のエポキシ樹脂としては、分子中にエポキシ基を2個以上有する通常のエポキシ樹脂はすべて使用できる。例を挙げれば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テト

ラメチル-4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン等の2価のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類、又はテトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるグルシジルエーテル化物等がある。これらのエポキシ樹脂は、1種又は2種以上を混合して用いることができる。そして、本発明のエポキシ樹脂組成物中の一般式(3)で表されるエポキシ樹脂の配合量はエポキシ樹脂全体中、5～100%、好ましくは60～100%の範囲であることがよい。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物中には、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリウレタン、石油樹脂、インデנקマロン樹脂、フェノキシ樹脂等のオリゴマー又は高分子化合物を適宜配合してもよいし、無機充填剤、顔料、難燃剤、揺変性付与剤、カップリング剤、流動性向上剤等の添加剤を配合してもよい。無機充填剤としては、例えば、球状あるいは、破碎状の熔融シリカ、結晶シリカ等のシリカ粉末、アルミナ粉末、ガラス粉末、又はマイカ、タルク、炭酸カルシウム、アルミナ、水和アルミナ等が挙げられる。顔料としては、有機系又は無機系の体質顔料、鱗片状顔料等がある。揺変性付与剤としては、シリコン系、ヒマシ油系、脂肪族アマイドワックス、酸化ポリエチレンワックス、有機ベントナイト系等を挙げることができる。また更に必要に応じて、本発明の樹脂組成物には、カルナバワックス、OPワックス等の離型剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンプラック等の着色剤、三酸化アンチモン等の難燃剤、

シリコンオイル等の低応力化剤、ステアリン酸カルシウム等の滑剤等を使用できる。

更に、必要に応じて本発明の樹脂組成物には、公知の硬化促進剤を用いることができる。例を挙げれば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等がある。添加量としては、通常、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、0.2 から 5 重量部の範囲である。

本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる本発明の硬化物は、上記エポキシ樹脂組成物を注型、圧縮成形、トランスファー成形等の方法により、成形加工し得ることができる。この際の温度は通常、120～220℃の範囲である。

図面の簡単な説明

図 1 は、ヒドロキシ化合物の GPC チャートであり、図 2 は、ヒドロキシ化合物の IR スペクトルである。図 3 は、本発明のエポキシ樹脂の GPC チャートであり、図 4 は、エポキシ樹脂の IR スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例に基づき、本発明を具体的に説明する。

合成例 1（ヒドロキシ化合物の合成）

2 L の 4 口フラスコに 2, 6-キシレノール 201.3 g、シアヌル酸 67.7 g、92% パラホルムアルデヒド 62.0 g、ヘキサメチレンテトラミン 1.76 g、ジメチルホルムアミド 584 g 及び純水 15.

75 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら約 116 °C で還流させて 40 時間反応させた。反応後、攪拌しながら約 5 °C まで冷却して結晶を析出させ後、結晶を濾過して更にメタノールで洗浄を行い、減圧乾燥して白色粉末状のヒドロキシ化合物 235 g を得た。得られたヒドロキシ化合物の融点は、247 ~ 248.3 °C であった。

ヒドロキシ化合物の GPC チャートを図 1 に、赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。また、FD-MS チャートとアセトン-d₆ 中で測定した H-NMR スペクトルの解析結果を次ぎに示す。

FD-MS (M/Z : ピーク強度)

226 : 9.5、398 : 9.8、532 : 100

H-NMR (δ (ppm) : シグナルパターン : 帰属)

2.16 : s, 18H : メチルプロトン、4.87 : s, 6H : ベンジルプロトン、6.99 : s, 6H : 芳香族プロトン、7.21 : s, 3H : 水酸基プロトン

ここで GPC 測定は、装置 : HLC-82A (東ソー (株) 製) 及びカラム : TSK-GEL 2000 \times 3 本及び TSK-GEL4000 \times 1 本 (何れも東ソー (株) 製) を用い、溶媒 : テトラヒドロフラン、流速 : 1.0 ml/分、温度 : 38 °C、検出器 : RI の条件で行った。

分析の結果、生成物の主成分はシアヌル酸と 2,6-キシレノールの 1 : 3 の反応物 (化合物 1) であるが、FD-MS 測定結果より、シアヌル酸と 2,6-キシレノールの 1 : 2 の反応物 ($m/z=398$ 、化合物 2)、シアヌル酸と 2,6-キシレノールの 1 : 1 の反応物 ($m/z=266$ 、化合物 3) の副生も確認されたが、GPC 測定結果から、化合物 1 が 98% 以上であり、化合物 2, 3 は 2% 以下であった。

実施例 1 (エポキシ樹脂の合成)

合成例 1 で得たヒドロキシ化合物 100 g をエピクロルヒドリン 700 g に溶解し、減圧下（約 150 mmHg）、70℃にて 48%水酸化ナトリウム水溶液 37.5 g を 3.5 時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、溜出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、更に 30 分間反応を継続した。その後、濾過により生成した塩を除き、更に水洗したのちエピクロルヒドリンを留去し、エポキシ樹脂 124 g を得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は 81℃、150℃での熔融粘度は 0.6 Pa・s、エポキシ当量は 282 g/eq. であった。

得られたエポキシ樹脂の GPC チャートを図 3 に、赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。また、FD-MS チャートとアセトノー d6 中で測定した H-NMR スペクトルの解析結果を次ぎに示す。

FD-MS (M/Z : ピーク強度)

57 : 10.2、135 : 9.8、191 : 100、283 : 30.5、331 : 7.9、369 : 25.2、
398 : 8.5、432 : 38.8、464 : 14.1、566 : 73.5、659 : 7.5、700 : 83.6、
793 : 15.2

H-NMR (δ (ppm) : シグナルパターン : 帰属)

2.21 - 2.30 : m, 18H : メチルプロトン、2.58 - 2.81 : m, 6H : メチレンプロトン、3.15 - 3.31 : m, 3H : メチンプロトン、3.59 - 4.14 : m, 6H : メチレンプロトン、4.63 - 4.94 : m, 6H : ベンジルプロトン、7.04 - 7.18 : m, 6H : 芳香族プロトン

FD-MS 測定結果より、合成例 1 における化合物 1 のエポキシ化物 (m/z=700)、化合物 2 のエポキシ化物 (m/z=566)、化合物 3 のエポキシ化物 (m/z=432) の生成が確認された。GPC 測定結果から、化合物

1のエポキシ化物が22%、化合物2のエポキシ化物が15%、化合物3のエポキシ化物が6%であり、2量体以上の高分子量体が57%であった。

合成例2（ヒドロキシ化合物の合成）

2Lの4口フラスコにシアヌル酸67.7g、フェノール600g、92%パラホルムアルデヒド62.0g、ヘキサメチレンテトラミン0.9g、ジメチルホルムアミド580mL及び純水15mLを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら約116℃で還流させ、20時間反応させた。反応後、減圧下200℃にてジメチルホルムアミドおよび未反応フェノールを系外に除き、褐色状のヒドロキシ樹脂202gを得た。

得られたヒドロキシ樹脂の水酸基当量は、 171 g/eq であり、軟化点は145℃であった。FD-MSチャートの解析結果を次ぎに示す。

FD-MS (M/Z : ピーク強度)

71 : 26、107 : 41、150 : 60、200 : 28、235 : 26、311 : 31、341 : 38、447 : 100、553 : 73、589 : 14、766 : 8

FD-MSスペクトルより、シアヌル酸とフェノールの1 : 1の反応物 ($m/z = 235$ 、化合物4)、シアヌル酸とフェノールの1 : 2の反応物 ($m/z = 341$ 、化合物5)、シアヌル酸とフェノールの1 : 3の反応物 ($m/z = 447$ 、化合物6)の生成に加え、シアヌル酸とフェノールの1 : 4の反応物 ($m/z = 553$ 、化合物7)の生成も確認された。

実施例2（エポキシ樹脂の合成）

合成例2で得たヒドロキシ化合物100gをエピクロルヒドリン11

00 g 及びジグリム 200 g に溶解し、減圧下（約 80 mmHg）、70℃にて 48%水酸化ナトリウム水溶液 50.2 g を 3.5 時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、溜出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、更に 30 分間反応を継続した。その後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトン 660 g に溶解させ、濾過により生成した塩を除き、さらに水洗した後、メチルイソブチルケトンで留去しエポキシ樹脂 108 g を得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は 131℃、150℃での熔融粘度は 0.95 Pa・s、エポキシ当量は 253 g/eq. であった。

実施例 3～7、比較例 1～2

エポキシ樹脂成分として、実施例 1 及び実施例 2 で合成したエポキシ樹脂、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 A：日本化薬製、EOCN-1020-65；エポキシ当量 200、加水分解性塩素 400ppm、軟化点 65℃）、ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 B：油化シェルエポキシ製、YX4000HK；エポキシ当量 195、加水分解性塩素 450ppm、融点 105℃）を用い、硬化剤成分として、実施例 1 で合成したヒドロキシ化合物、フェノールノボラック（硬化剤 A：群栄化学製、PSM-4261；OH当量 103、軟化点 80℃）、ナフトールアラキル型樹脂（硬化剤 B：新日鐵化学製、SN-475；OH当量 210、軟化点 77℃）を用いた。更に、充填剤として球状シリカ（平均粒径 18 μ m）、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用い、表 1 に示す配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

なお、表 1 において、エポキシ樹脂 1 は実施例 1 で得られたエポキシ

樹脂、エポキシ樹脂 2 は実施例 2 で得られたエポキシ樹脂を、ヒドロキシ化合物 1 は合成例 1 で得られたヒドロキシ化合物を示す。

また、表中の数値は配合における重量部を示す。

表 1

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
エポキシ樹脂 1	110	94	39	90			
エポキシ樹脂 2					107		
エポキシ樹脂 A						99	
エポキシ樹脂 B			39				72
ヒドロキシ化合物 1				20			
硬化剤 A	40				43	51	
硬化剤 B		56	72	40			78
球状シリカ	800	800	800	800	450	800	800
硬化促進剤	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.2	1.2
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5
カルナバックス	3	3	3	3	3	3	3
シリカ含有率 (wt%)	83	83	83	83	74	83	83

このエポキシ樹脂組成物を用いて 175℃で成形し、更に 180℃にて 12 時間ポストキュアを行い、硬化物試験片を得た後、各種物性測定に供した。結果を表 2 に示す。

なお、ガラス転移点及び線膨張係数の測定は、熱機械測定装置を用いて 10℃/分の昇温速度で求めた。また吸水率は、直径 50 mm、厚さ 3 mm の円形の試験片を用いて、85℃、85%RH の条件で 100 時間吸湿させた後の重量変化率とした。燃焼時間は、厚さ 1/16 インチの試

試験片を用い、UL 94 V-0 規格に従い、5本の試験での合計燃焼時間で表した。接着強度は、銅板2枚の間に25mm×12.5mm×0.5mmの成形物を圧縮成形機により175℃で成形し、180℃にて12時間ポストキュアを行った後、引張剪断強度を求めることにより評価した。

表 2

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
燃 焼 時 間 (sec)	76	32	88	14	25	>300* ¹	235
スパイラルフロー (cm)	78.0	68.5	82.0	56.0	57.0	85.0	98.5
ゲルタイム (秒)	30	25	27	21	28	31	30
熱時硬度	72	67	68	54	78	77	62
熱膨張係数 ($<T_g$, $\times 10^{-5}$)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.1	1.0
熱膨張係数 ($>T_g$, $\times 10^{-5}$)	3.9	3.8	3.7	3.7	5.7	4.2	4.0
ガラス転移点 (°C)	174	134	154	141	181	163	124
曲げ強度 (MPa)	180	184	188	172	178	174	171
曲げ弾性率 (GPa)	22.2	22.3	22.0	22.5	18.1	21.3	21.0
吸 水 率 (wt%, 100h)	0.21	0.17	0.16	0.23	0.20	0.23	0.19
接 着 強 度 (MPa, Cu)	2.1	2.4	2.8	2.2	2.2	1.2	1.6

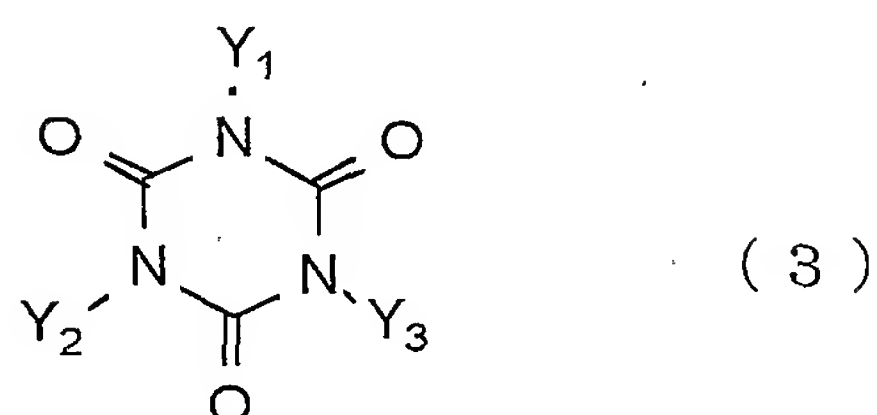
*1: すべての試験片において自消せずに炎が試験片上端まで到達

産業上の利用可能性

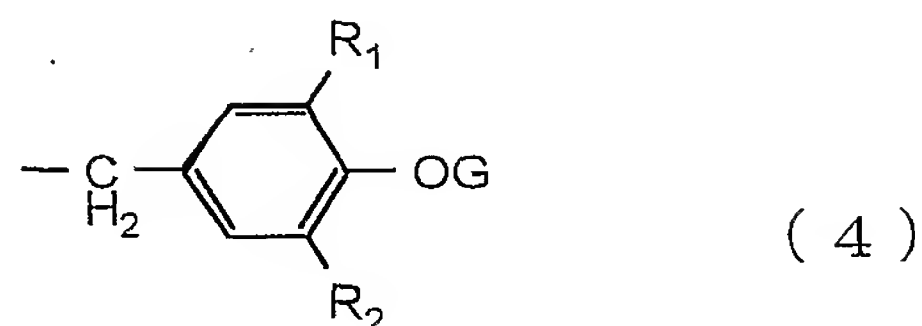
本発明のエポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、難燃性、高接着性、耐湿性、及び耐熱性に優れた性能を有し、積層、成形、注型、接着等の用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

(1) 下記一般式(3)で表されるエポキシ樹脂。

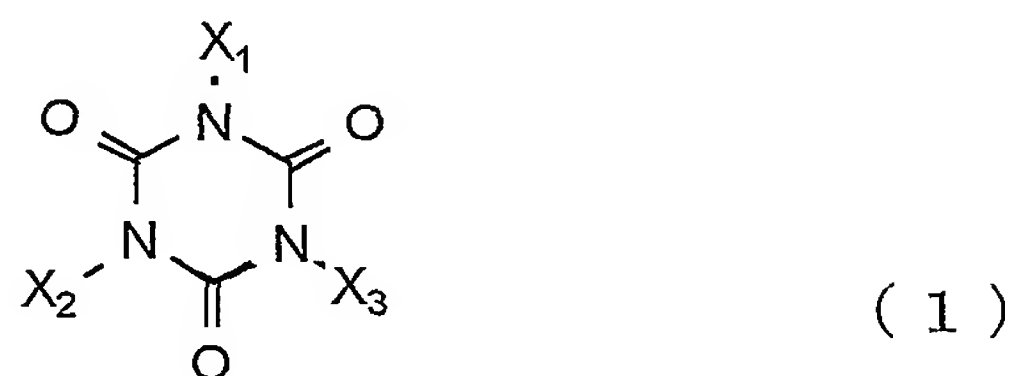


(但し、Y₁は下記一般式(4)で表されるグリシジルオキシアリールメチル基を示し、Y₂及びY₃は独立にグリシジル基又は前記グリシジルオキシアリールメチル基を示す)



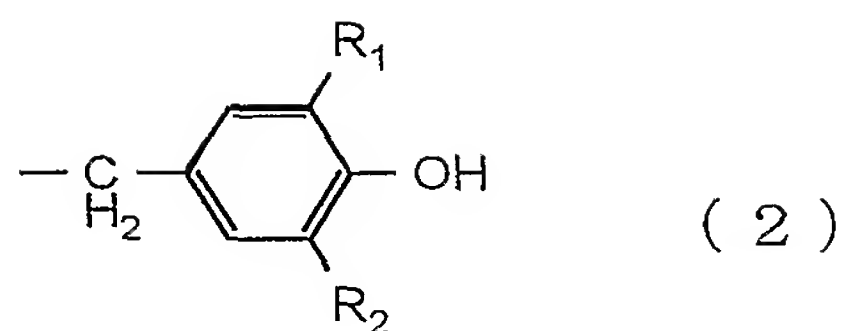
(但し、R₁及びR₂は独立に水素原子又は炭素数1から8の炭化水素基を示し、Gはグリシジル基を示す)

(2) 下記一般式(1)で表されるヒドロキシ化合物



(但し、X₁は下記一般式(2)で表されるヒドロキシアリールメチル基を示し、X₂及びX₃は独立に水素原子又は前記ヒドロキシアリールメチル

基を示す)



(但し、 R_1 及び R_2 は、独立に水素原子又は炭素数 1 から 8 の炭化水素基を示す) と、エピクロルヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

(3) エポキシ樹脂及び硬化剤よりなるエポキシ樹脂組成物において、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂を必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物。

(4) 請求項 3 に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

Fig.1

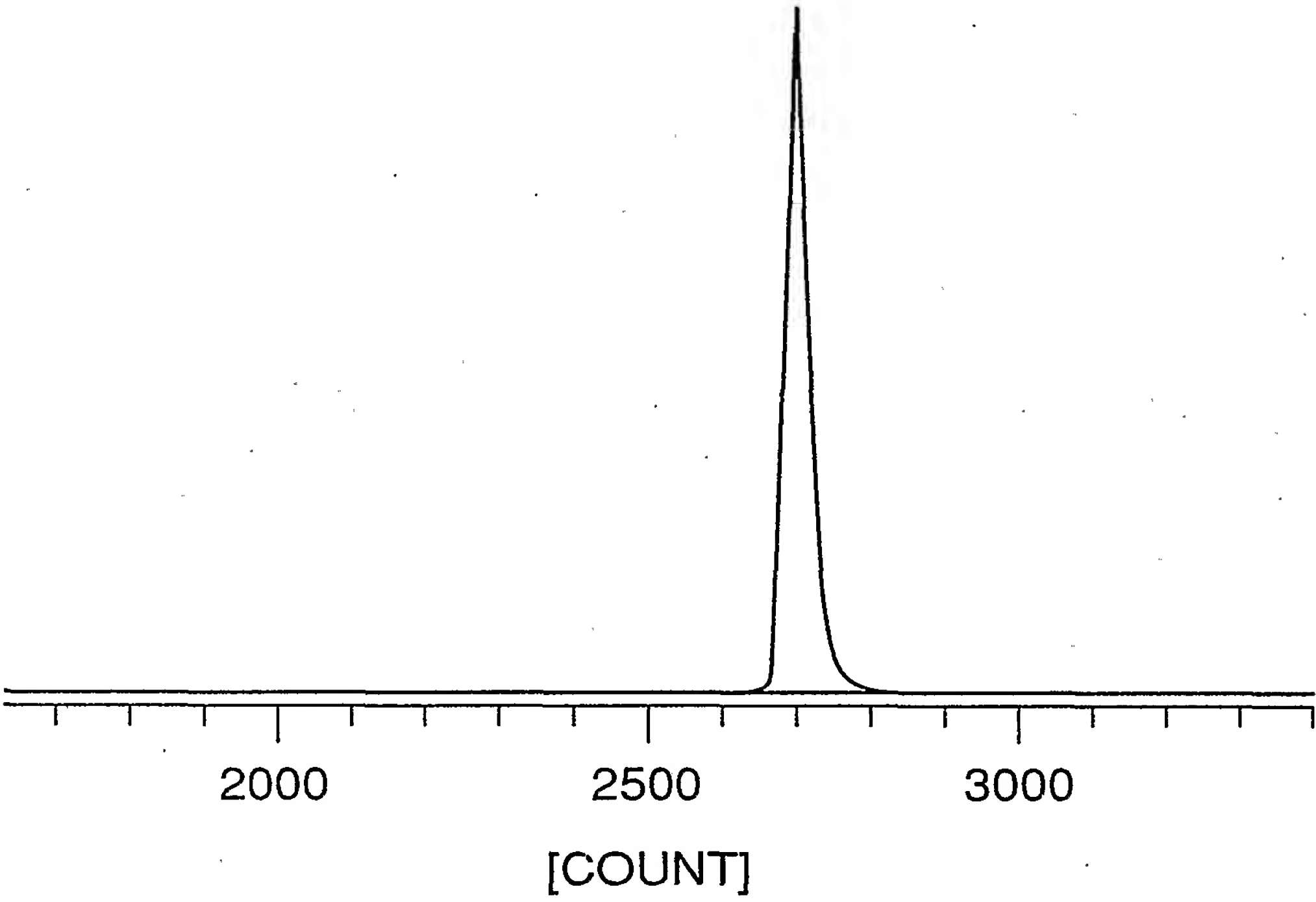


Fig.2

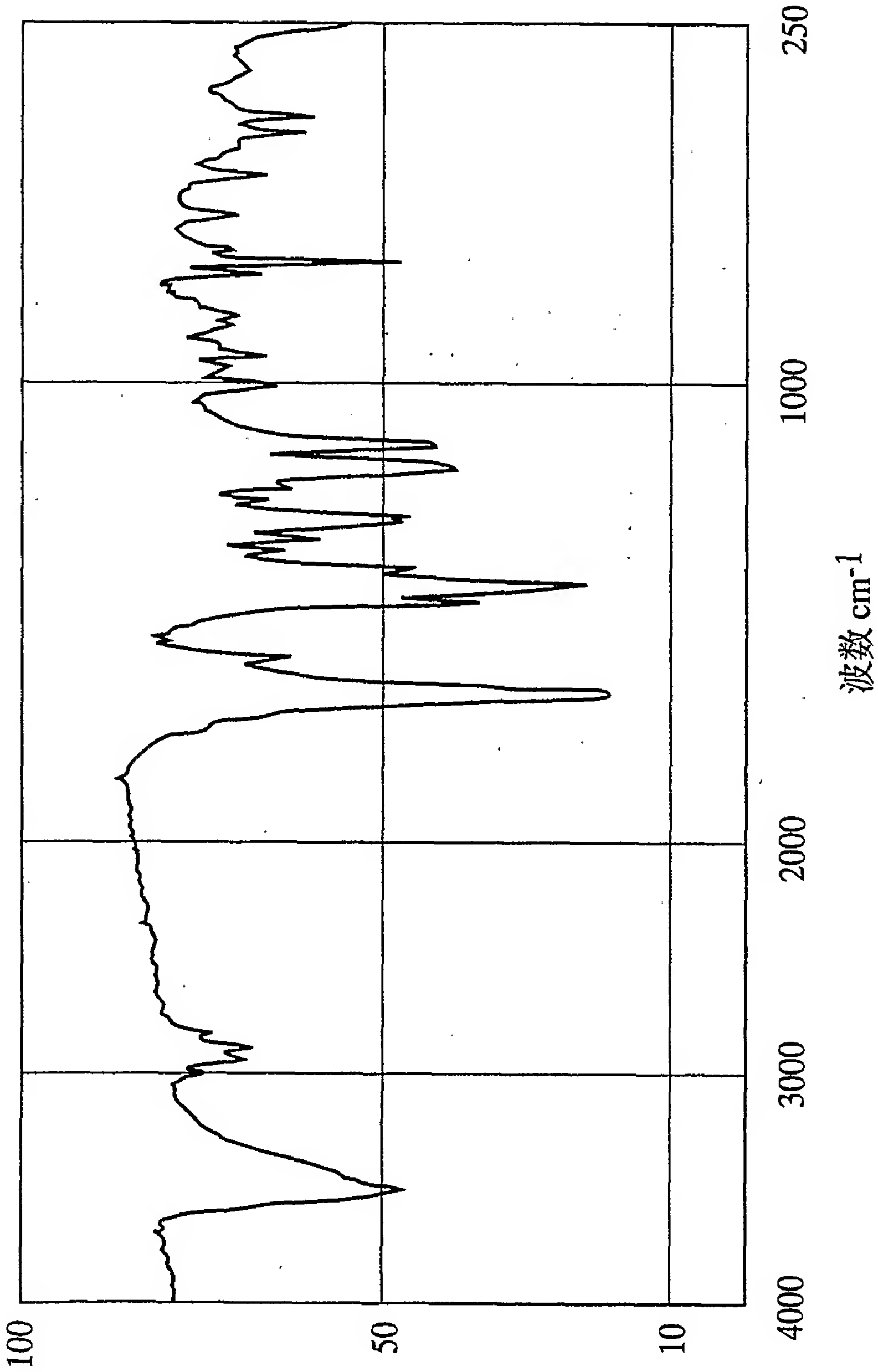


Fig.3

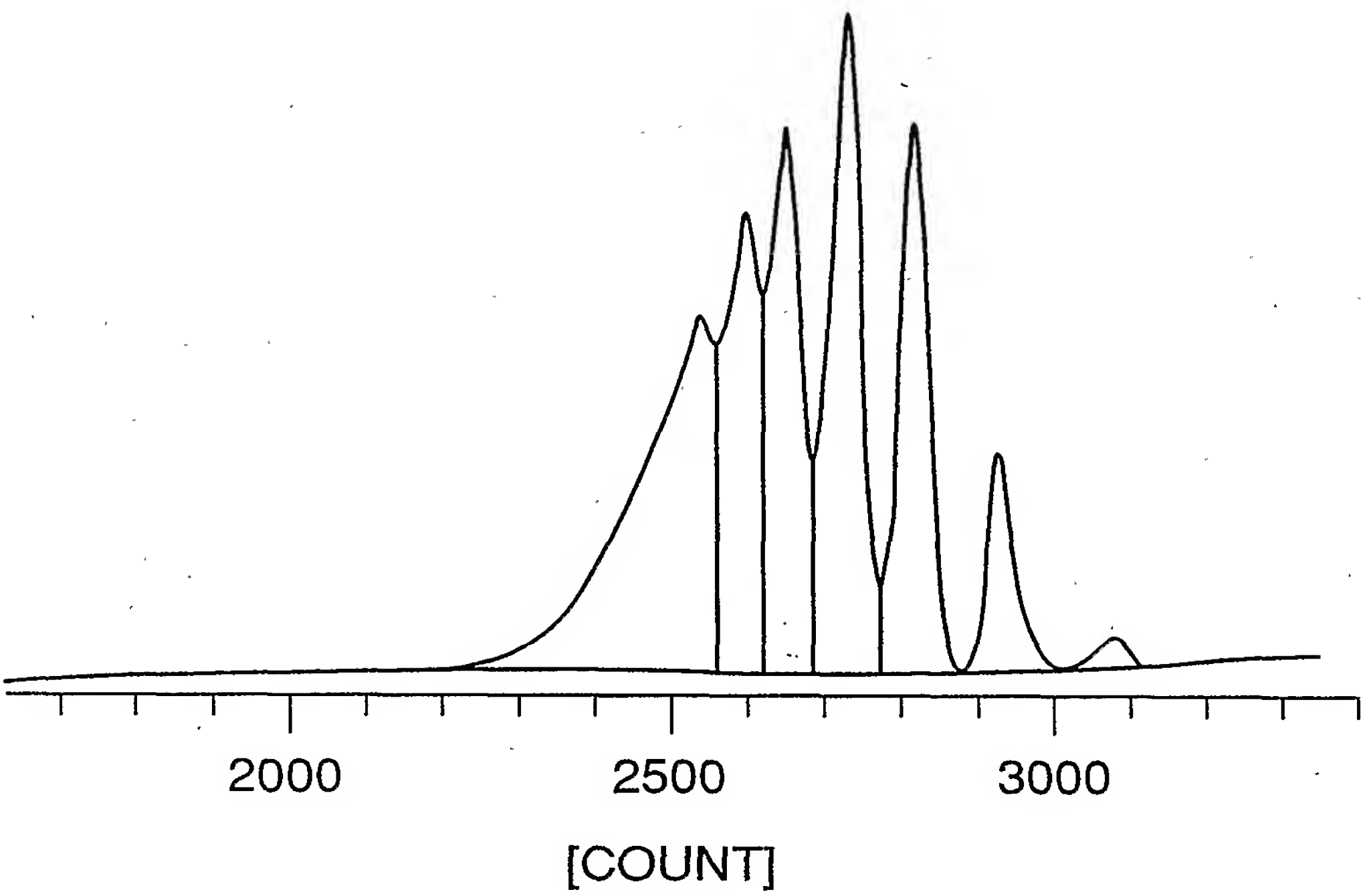
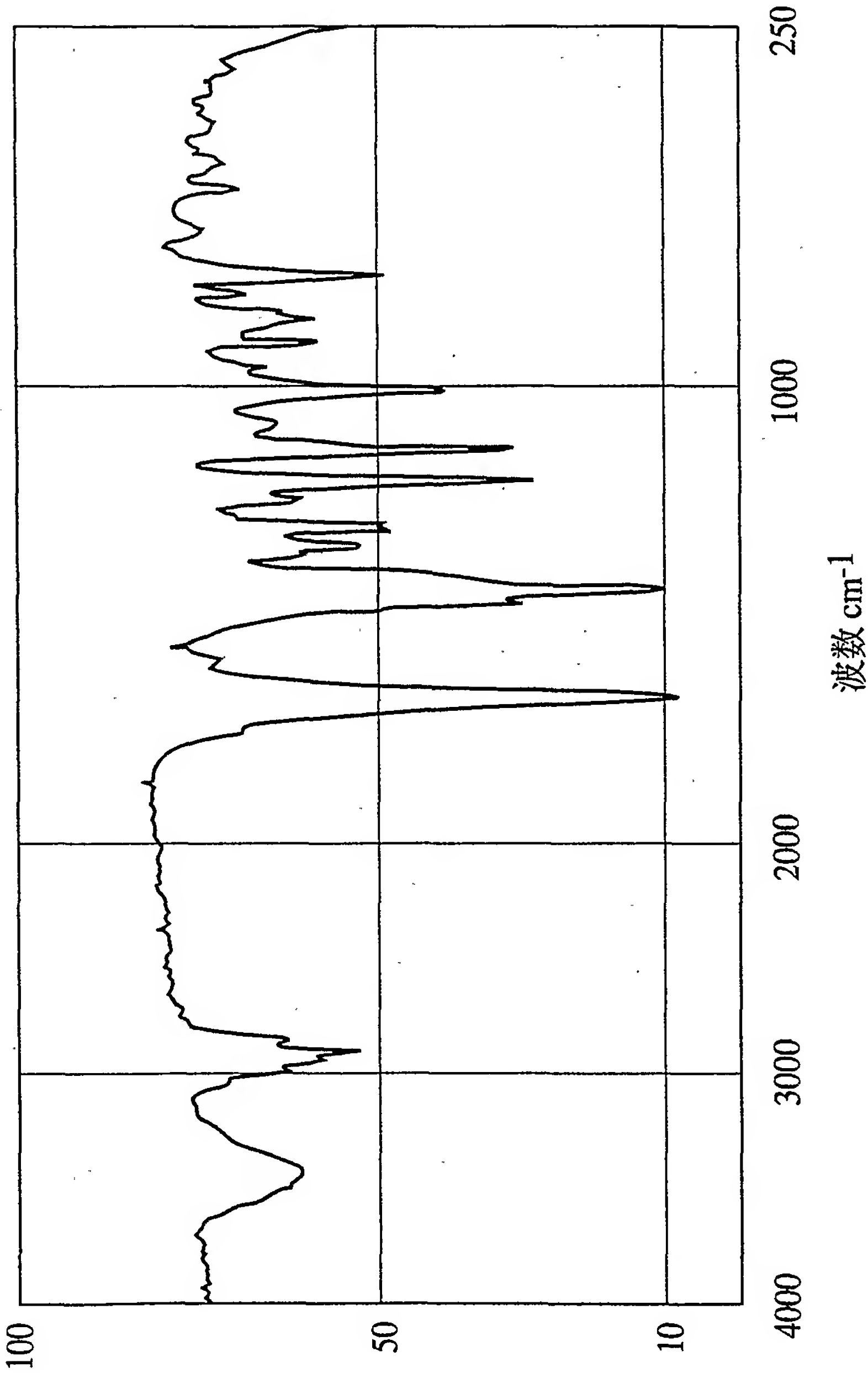


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/06, C08G59/32, C08G59/62, C07D405/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/06, C08G59/32, C08G59/62, C07D405/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 355728 A2 (Hysol, Limited), 28 February, 1990 (28.02.1990), Claims & JP 2-187421 A Claims	1-4
A	US 3948916 A (Ciba-Geigy AG), 06 April, 1976 (06.04.1976), Claims & JP 50-160397 A Claims	1-4
A	JP 2-279684 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 November, 1990 (15.11.1990), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 8-81461 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.1996), Claims (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2002 (25.02.02)Date of mailing of the international search report
05 March, 2002 (05.03.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/06, C08G59/32, C08G59/62, C07D405/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/06, C08G59/32, C08G59/62, C07D405/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 355728 A2 (HYSOL LIMITED) 1990.02.28, ク レーム & JP 2-187421 A, 特許請求の範囲	1-4
A	US 3948916 A (Ciba-Geigy AG) 1976.04.06, ク レーム & JP 50-160397 A, 特許請求の範囲	1-4
A	JP 2-279684 A (日産化学工業株式会社) 1990.1 1.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 8-81461 A (日産化学工業株式会社) 1996.0 3.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.02.02

国際調査報告の発送日

05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455